

K4

**Maria MASSALSKA-ARODŹ^a, Jacek ŚCIESIŃSKI^a, Ewa ŚCIESIŃSKA^a,
Wacław WITKO^a, Piotr ZIELIŃSKI^a, Tadeusz WASIUTYŃSKI
i Kazuya SAITO^a**

a) Instytut Fizyki Jądrowej PAN, 31-463 Kraków, Radzikowskiego 152

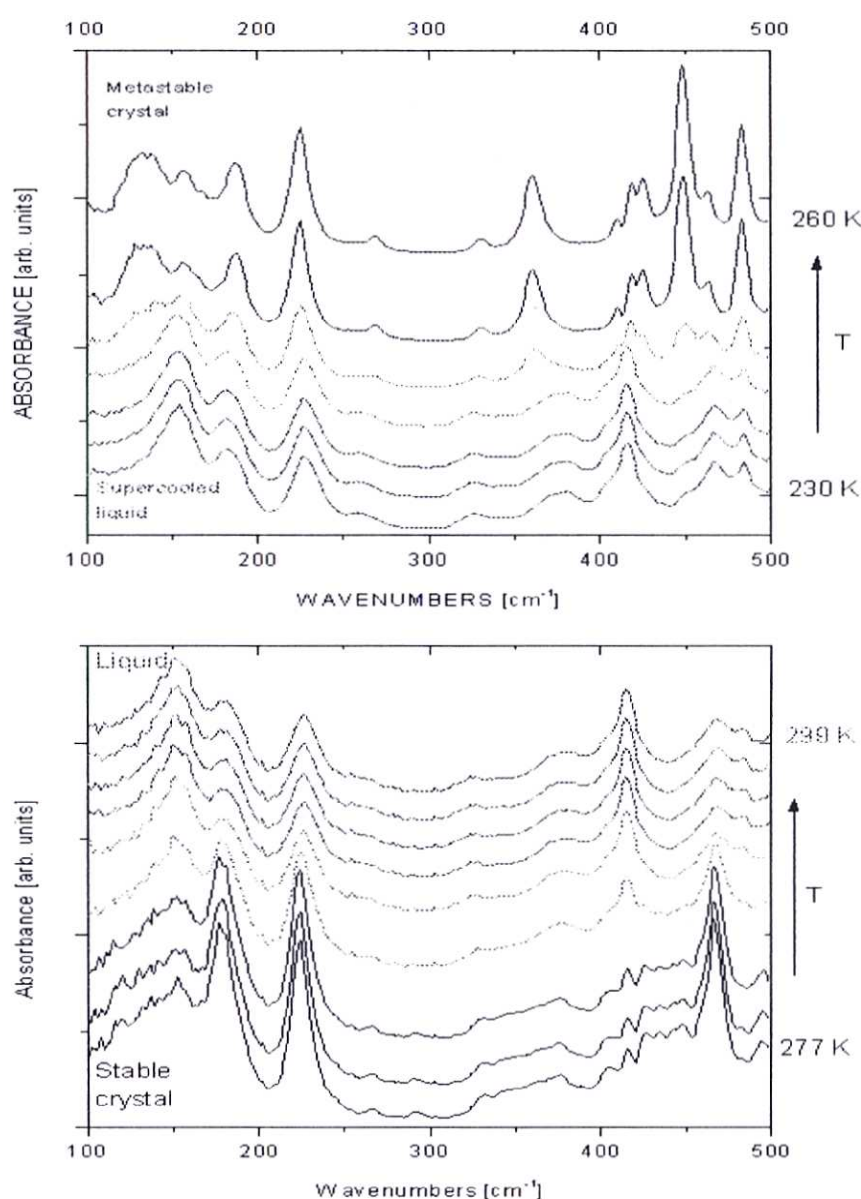
*b) Department of Chemistry, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba,
Ibaraki 305-0031, Japan*

Polimorfizm fazy stałej pewnych organicznych „glass-formerów”

Już Timmermans stwierdził, że dla wszystkich substancji można otrzymać stan szklisty. Jedynym problemem jest uniknięcie wcześniejszej krystalizacji np. przez zastosowanie szybkiego ochładzania próbki. „Glass-formery” są substancjami, dla których nie jest to trudne. Np. dla polimerów otrzymanie szkła jest nawet prostsze niż doprowadzenie do krystalizacji. Pokazuje się, że są również substancje o małych molekułach, których właściwości są podobne. Jedną z takich substancji jest oktyloksycyanobifenyl ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$) o wydłużonych chiralnych molekułach, który był przez nas badany wieloma technikami eksperymentalnymi [1, 2, 3].

Badania dielektryczne oktyloksycyanobifenylu (8*OCB) przeprowadzone na Uniwersytecie Walijskim w Swansea pokazały, że przy powolnym ochładzaniu próbki z tempem 0.5 K/min nie pojawia się krystalizacja. Przy temperaturze ok. 220 K nieuporządkowana ciekła próbka zamarza do fazy szklistej. Przy ogrzewaniu, przy tej samej temperaturze obserwuje się mięknięcie szkła do izotropowej fazy ciekłej, która ulega stopniowej krystalizacji przy ok. 255 K. Pojawianie się uporządkowania krystalicznego zarejestrowaliśmy również w czasie rzeczywistym przy ustalonej temperaturze krystalizacji jako zmniejszanie się stałej dielektrycznej do wartości ϵ_∞ charakterystycznej dla układu o zamrożonym ruchu molekuł. Taki przebieg $\epsilon(t)$ charakteryzuje redukcję liczby reorientujących dipoli molekularnych wywołaną krystalizacją i jest bezpośrednią miarą ubywania cieczy i narastania obszarów, w których uporządkowanie molekuł jest daleko-zasięgowe. Ten proces opisuje dobrze równanie Avramiego $\delta\epsilon(t)/\delta\epsilon(0) = A \exp [-(t/\tau_{Av})^p]$, gdzie $\delta\epsilon(t) = \epsilon(t) - \epsilon_\infty$, $\tau_{Av} = 36$ min jest czasem charakteryzującym wzrost fazy krystalicznej, a parametr $p = 1.6$ niesie informacje o typie narastającego kryształu [4]. Aby prześledzić spontaniczną krystalizację przy ogrzewaniu próbki, zastosowaliśmy również spektroskopię w zakresie dalekiej podczerwieni. Widma były rejestrowane co 15 min przy

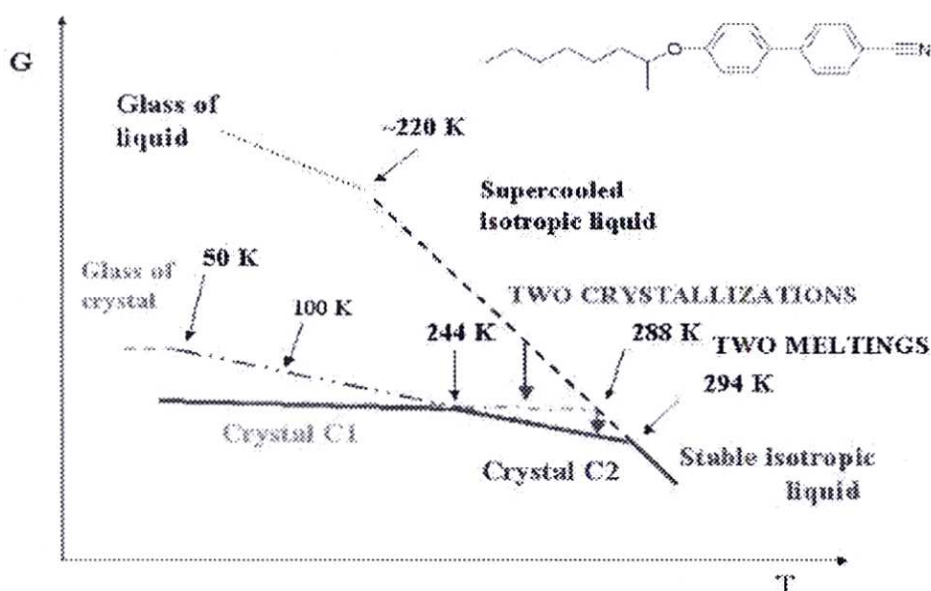
wzrastającej temperaturze. Na rysunku 1 można zauważyć aż 4 grupy widm: przechłodzonej fazy izotropowej (otrzymanej po mięknieniu szkła), fazy krystalicznej C1, fazy krystalicznej C2 i ponownie ciekłej fazy izotropowej. Obserwacje pozwoliły zatem na stwierdzenie, że ze stopionej przy 288 K fazy krystalicznej C1 obserwowanej metodą dielektryczną powstaje natychmiast kolejna faza krystaliczna C2, która topi się przy 294 K. Istnienie dwóch faz krystalicznych zostało potwierdzone kilkoma metodami badawczymi. Pojemność cieplna w funkcji temperatury była większa dla fazy C2 niż dla fazy C1, co pokazuje, że faza C2 stabilna w temperaturze pokojowej jest słabiej uporządkowana niż faza metastabilna C1. Tekstura kryształu C1 pod mikroskopem polaryzacyjnym wykazuje, że kryształy są lepiej wykształcone i mają większą anizotropię. W niskiej temperaturze przy ok. 100 K widma fazy C2 i szkła cieczonego są zbliżone – pików absorpcyjnych jest znacznie mniej niż dla kryształu C1, a w niskich częstościach widma w obu fazach są znacznie bardziej poszerzone. Podobnie gęstości stanów mierzone techniką rozpraszania neutronów są większe dla kryształu C2 i szkła niż dla kryształu C1.



Rys. 1. Spontaniczna krystalizacja metastabilnej fazy C1 (a). Topnienie fazy C2 stabilnej w temperaturze pokojowej (b)

Aby odpowiedzieć na pytanie, dlaczego w niskich temperaturach faza stabilna C2 jest gorzej uporządkowana, wykonano precyzyjne pomiary pojemności cieplnej w funkcji temperatury dla trzech faz stałych rozpoczynając od 6 K. Dla kryształu C1 oraz szkła nie stwierdzono anomalii, natomiast dla fazy C2 stabilnej w temperaturze pokojowej pojemność cieplna wykazywała dwa przejścia fazowe [5]: w temperaturze 50 K anomalia wskazywała na mięknięcie szkła, zaś w temperaturze ok. 100 K na przejście przesunięcia (displacive transition). Obie anomalie są słabe, ale stwierdzenie ich pojawienia się okazuje się bardzo ważnym faktem dla wytłumaczenia problemu stabilności obserwowanych faz krystalicznych.

Po przecałkowaniu zmierzonej pojemności cieplnej otrzymano temperaturową zależność funkcji termodynamicznych, tj. energii swobodnej Gibbsa G , entalpii H i entropii S . Różnice pomiędzy entropiami ΔS dla faz C1 i C2 i entalpiami ΔH dla tych faz mają nieco inną zależność od temperatury. Powoduje to, że różnica energii swobodnych $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$ dla tych faz zmienia znak przy temperaturze 244.4 K. Wynika stąd, że energia swobodna dla kryształu C2 ma rzeczywiście najniższą wartość, ale tylko powyżej tej temperatury. Natomiast poniżej najniższą energię swobodną ma już kryształ C1 i to on jest fazą stabilną w niskich temperaturach. Poniżej przedstawiamy schemat diagramu fazowego z czterema fazami stałymi, czyli dwoma stabilnymi fazami C1 i C2 oraz metastabilną fazą szkła cieczy izotropowej i szkła kryształu C2 (poniżej 50 K), oraz przechłodzoną cieczą izotropową (poniżej 294 K). W zakresach temperatur, w których fazy są metastabilne, energia swobodna Gibbsa oznaczona została linią przerywaną. Próby doprowadzenia do przejścia fazowego pomiędzy kryształami C1 i C2 nie dały rezultatu.



Taki układ faz pokazuje, że widma podczerwone i gęstości stanów w niskich temperaturach były wykonywane dla stabilnej fazy C1 i metastabilnej fazy C2. W związku z tym staje się zrozumiałe, dlaczego widma dla kryształu C2 mają

charakter typowy dla fazy nieuporządkowanej. W temperaturze 50 K ten nieporządek dynamiczny fazy C2 jest zamrażany i powstaje szkło nieuporządkowanej fazy krystalicznej. Rezultaty wszystkich metod są teraz zgodne co do tego, że fazą najlepiej uporządkowaną jest faza C1, która jest fazą stabilną poniżej 244,4 K i nie ulega żadnej przemianie aż do 6 K.

Krystalizacja jest związana z przejściem molekularnego układu do stanu termodynamicznego o globalnym minimum energii. Badania metodą dielektryczną pokazały powolną dynamikę molekuł przy zbliżaniu się do przejścia szklistego. Takie zachowanie można tłumaczyć bardzo złożoną strukturą powierzchni energetycznej o wielu lokalnych minimach. Utrudnienia w krystalizacji substancji podczas jej wolnego ochładzania wydają się spowodowane przez złożoną budowę chiralnych, wydłużonych molekuł o licznych konformacjach. Proces dochodzenia do równowagi termodynamicznej charakterystycznej dla takiego układu wymaga zatem nie tylko odpowiednich warunków termicznych dla nukleacji i wzrostu ziaren o dalekozasięgowym uporządkowaniu molekuł, ale jest procesem długotrwałym.

Jako uzupełnienie badań dla próbki o prawoskrętnych molekułach przeprowadziliśmy również pomiary pojemności cieplnej dla racemicznej mieszaniny oktyloksycyjanobifenylu. Pomimo trzymania próbki w temperaturze 260 K przez ponad 100 godzin nie doprowadziliśmy do krystalizacji ani przy procesie ochładzania, ani ogrzewania. Przyczyną tego jest dodatkowo nieporządek w rozkładzie prawo- i lewoskrętnych molekuł w próbce.

Literatura

- [1] Massalska-Arodź M. et al., *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 4197.
- [2] Ściesiński J. et al., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **8** (2001) 522.
- [3] Ściesiński J. et al., *J. Mol. Struct.*, **596** (2001) 229.
- [4] Avrami M.J., *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103.
- [5] Saito K. et al., *J. Phys. Chem.*, **108** (2004) 5785.